

# DEPÓSITO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE ZnO:Al COMO CAPA ANTIRREFLECTIVA PARA SU APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES DE SILICIO POLICRISTALINO

## DEPOSITION AND CHARACTERIZATION OF ZnO:Al FILMS FOR APPLICATION AS ANTIREFLECTIVE IN POLYCRYSTALLINE SOLAR CELLS

F. Mora<sup>1</sup>, R.H. Buitrago<sup>2</sup>, R. Urteaga<sup>2</sup>, H. Juárez<sup>1</sup>, T. Díaz<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 14 Sur y Av. San Claudio, San Manuel 72570, Puebla, México

<sup>2</sup>Instituto de Desarrollo Tecnológico para la industria Química (INTEC)-CONICET Güemes 3450 (3000), Santa Fe, Argentina

*e-mail: rbuitre@intec.unl.edu.ar*

Recibido 28/02/11; aprobado 10/08/11

En este trabajo se presentan los resultados del depósito de ZnO:Al sobre vidrio, por pulverizado catódico de RF. Se varió la temperatura, presión y potencia de RF con la finalidad de obtener las características electro-ópticas adecuadas para ser usado como película antirreflectante en celdas solares de película delgada de silicio policristalino. Se obtuvieron películas con resistencias de lámina de  $13 \Omega/\text{cm}^2$ , transmitancias mayores al 80% en el visible y un factor de textura (Haze) del 14%. Se realizó un tratamiento térmico a  $580 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 hs, para valorar la estabilidad térmica de sus propiedades, encontrando que las mismas no se modifican significativamente. Posteriormente se depositó sobre la capa de ZnO:Al una de a-Si:H por PECVD y se cristalizó por NIC para obtener p-Si. Resultados de DRX, muestran la estructura de p-Si con orientación preferencial en el plano (220). Finalmente se obtuvieron los espectros de reflectancia total para tres configuraciones, las propiedades como película antirreflectante del ZnO:Al no cambian significativamente acoplando a-Si:H o p-Si.

*Palabras Claves: Oxido de Zinc, Antirreflectante, Textura, Cristalización, Silicio policristalino*

In this work we present results on the deposition of ZnO:Al films to be used as antireflective coating in solar cells. The films were deposited by RF Sputtering onto a glass substrate. To optimize the electro-optical properties of the films the substrate temperature, the pressure and the RF power were varied. The transmission and the haze factor were measured for the visible range. Resistances of the order of  $13 \Omega/\text{cm}^2$  and transmission higher than 80 % were obtained. To study the thermal stability of the ZnO films they were annealed at  $580 \text{ }^\circ\text{C}$  during 24 hrs, its properties remain stable. Then on the top of the ZnO films a thin layer of a-Si:H was deposited by PECVD and crystallized following the NIC method, XRD analysis showed a polycrystalline film oriented in the (220) plane. Finally, the total reflectance was measured in three configurations, the antireflective properties of ZnO were similar for a-Si:H and p-Si.

*Key Words: Zinc Oxide, Antireflectance, Texture, Crystallization, Polycrystalline Silicon*

### I. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, las celdas solares de película delgada de silicio policristalino (p-Si) depositadas sobre vidrio son una gran opción debido principalmente al bajo costo, eficiencias razonables y producción masiva<sup>(1)</sup>. Estas celdas en general se preparan a partir del Silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H), primero se deposita a-Si:H usualmente por Deposición desde Fase Vapor Asistido por Plasma (PECVD), con la ventaja de prepararse a bajas temperaturas ( $< 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y, posteriormente, se realiza la cristalización. Existen varios mecanismos de cristalización:

a) Cristalización en Fase Sólida (SPC)<sup>(2)</sup>: consiste en un tratamiento térmico a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  en atmósfera inerte por varias horas del a-Si:H, se logra una cristalización

uniforme pero los tamaños de grano obtenidos no son mayores de  $1.5 \mu\text{m}$ . CSG solar desarrolló módulos fotovoltaicos usando la tecnología de películas delgadas de Si basadas en la cristalización del silicio amorfo<sup>(3)</sup>, usando, la estructura estándar n+/p-/p+ sobre un sustrato de vidrio previamente texturizado y cubierto con SiN y obteniendo módulos con 10.4 % de eficiencia.

b) Cristalización inducida por Aluminio (AIC)<sup>(4,5)</sup>: Se utiliza para la preparación de láminas semillas de silicio policristalino tipo p+, la magnitud del tamaño de grano se incrementa con respecto a SPC, alcanzándose valores de hasta  $20\text{-}30 \mu\text{m}$ , sin embargo pueden existir problemas de contaminación debido a la segregación de Al en los bordes de grano.

c) Cristalización inducida por Níquel (NIC)<sup>(6,7)</sup>: usando el método NIC es posible obtener tamaños de grano mayores de 100  $\mu\text{m}$ , tanto en películas delgadas como en aquellas a ser usadas como láminas semilla. El Ni también precipita en los bordes de grano, pero en los casos de láminas semilla puede ser eliminado por tratamiento químico selectivo.

Uno de los procesos más críticos para la alta eficiencia de celdas solares de película delgada de p-Si sobre sustratos de vidrio involucra el depósito de un material antirreflexivo (TCO) en la parte frontal de la celda. La función principal de estas capas delgadas son la de dispersar la luz de entrada con lo cual incrementan la fracción la luz absorbida en la celda, además de ser transparentes en la región del visible y altamente conductivas<sup>(8)</sup>. Actualmente, se están usando capas de ZnO:Al como TCO debido a que son estables en ambientes de plasma de hidrógeno usado en el depósito de a-Si:H<sup>(9)</sup>. Las películas de ZnO:Al generalmente son depositadas por pulverizado catódico de radio frecuencia, donde los parámetros de proceso como la presión, temperatura y tiempo dependen de la estructura de celda solar a desarrollar.

En este trabajo, se depositaron películas de ZnO:Al por pulverizado catódico de RF, sobre sustratos de vidrio, realizándose un estudio completo de las variables operacionales, de las cuales dependen sus propiedades electro-ópticas, para obtener la textura (Haze), transparencia, conductividad y espesor apropiados para emplearse como antirreflexivo en celdas solares de película delgada. En una segunda etapa se estudió el comportamiento del ZnO:Al en atmósfera inerte a 580 °C, temperatura de cristalización del proceso NIC, para luego depositar una lámina de 200 nm de a-Si:H sobre el TCO y cristalizar la misma. Finalmente se caracterizó al silicio policristalino obtenido.

## II PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se prepararon películas de ZnO:Al sobre vidrio comercial y de alta temperatura (Borofloat 33 de Schott) empleando la técnica de depósito por pulverizado catódico de RF, en un reactor de tipo capacitivo de placas paralelas, usando como blanco un disco sinterizado de ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( 97.1/2.9 % en peso) con diámetro de 101.6 mm y espesor de 6.4 mm. La distancia entre el blanco y la superficie del sustrato fue de 24 mm, se usó un equipo de alto vacío VE- 7760 de Veeco Instruments con vacíos mejores a 10<sup>-6</sup> Torr.

Adicionalmente, se implementó dentro de la cámara un calefactor colocado encima del sustrato. También se usó un controlador PID y un termopar conectado al calefactor para ajustar la temperatura deseada. Las muestras se prepararon dejando la geometría del reactor fija y variando la presión P, el caudal del gas de probeta (Ar), la temperatura del sustrato, tiempos de deposición y potencia de RF.

Para el depósito de a-Si:H se usó un sistema RF-PECVD a 50 MHz, 120 mW/cm<sup>2</sup> con Si H<sub>4</sub> a 200 °C, P = 600  $\mu\text{bar}$  y velocidad de depósito de 20 Å/s. Para la

cristalización mediante NIC, se usó un sistema de pulverizado catódico de DC con un blanco de Ni a 800 V de voltaje de polarización ( $V_{\text{bias}}$ ), densidad de potencia < 10 mW/cm<sup>2</sup>, P ~70 mbar para depositar concentraciones alrededor de 10<sup>15</sup> at/cm<sup>2</sup>.

Se midieron las propiedades ópticas de transmitancia y reflexión en un espectrómetro UV-Vis Shimadzu 3600, su estructura cristalina en un difractómetro de rayos X Shimadzu XD-D1 y su conductividad en un criostato de temperatura variable. Se estudió las características del silicio cristalizado por microscopía óptica.

## III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El efecto de la temperatura del sustrato se puede ver en los espectros de difracción de Rayos X (DRX) para un conjunto de muestras en la Figura 1. Desde temperatura ambiente hasta 500 °C a intervalos de 100 °C, a presión constante alrededor de 33  $\mu\text{bar}$  y  $V_{\text{bias}}$  = 560 V.

A partir de estos espectros se determinó la orientación y el tamaño de los cristales depositados de ZnO:Al.

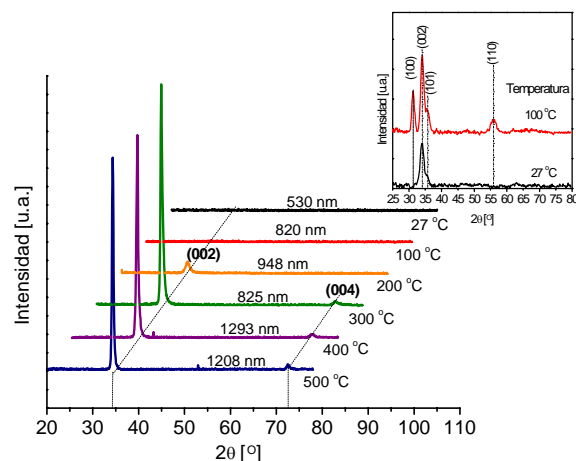


Figura 1. Difractogramas de rayos x de las películas de ZnO:Al para varias temperaturas de depósito. En el recuadro se muestra la magnificación de los espectros para las películas depositadas a temperatura ambiente y 100 °C.

En los espectros de la Figura 1, se puede observar que todas las películas exhiben un pico de difracción en la posición  $2\theta = 34.4^\circ$ , correspondiente a la estructura wurtzita del ZnO, presentando orientación preferencial en el plano (002) excepto para las depositadas a temperatura ambiente y 100 °C (recuadro de la figura 1), la intensidad del pico de difracción es mayor con el aumento de temperatura lo cual podría estar relacionado con una mayor calidad cristalina<sup>(10)</sup>. Los valores de los tamaños de grano de las muestras de ZnO:Al fueron obtenidos por la ecuación de Scherrer<sup>(11)</sup> y se presentan en la tabla 1. Se puede observar que los mismos se incrementan con el aumento en la temperatura del sustrato, esto puede ser debido a que los defectos de zinc y oxígeno se re-enlazan en los límites y los granos adyacentes se combinan con la energía suficiente que provee la mayor temperatura lo que lleva a un

incremento en el tamaño de grano <sup>(12)</sup>, por lo que se mejora la calidad cristalina de las películas.

Las mediciones de transmitancia directa y del Haze se presentan en la Figura 2 y sus valores para  $\lambda=600\text{nm}$  en la tabla 1. Se puede ver que todas las películas tienen transmitancia mayor al 80% independientemente del espesor, es decir que el porcentaje de transmitancia puede estar relacionado además del espesor, con la calidad cristalina de las películas <sup>(13)</sup>.

Tabla 1. Parámetros de interés (Transmitancia T, Resistencia de lámina R) de las películas de ZnO:Al con diferentes temperaturas de depósito.

T. Sustrato (°C)	Tamaño de grano (nm)	R ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	% T	% Haze
27	6.7	11650	84.4	5
100	7.6	37750	88.3	5.3
200	8.5	18300	85.5	5.2
300	18	996	88.3	5
400	21	130	84.4	6.8
500	26	33	78.5	14

En especial, para la película de ZnO:Al depositada a 500 °C, se observa que la transmitancia decrece en el rango de 400 a 550nm, con respecto a las obtenidas a menores temperaturas, esta disminución se debe al efecto de la dispersión de la luz con la superficie rugosa del ZnO:Al depositado. La medida de esta dispersión de luz se conoce como el factor de textura Haze y se define por:

$$\text{Haze} = \text{Transmitancia difusa} / \text{Transmitancia total}$$

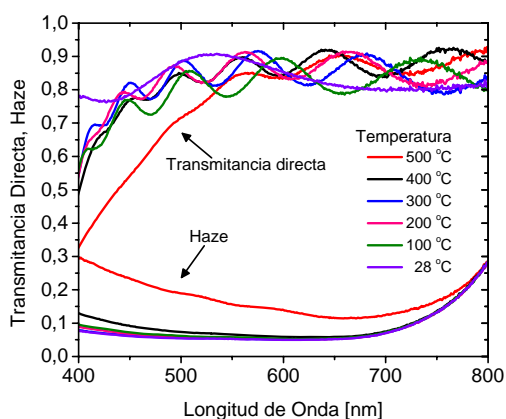


Figura 2. Transmitancia directa y Haze de las películas de ZnO:Al, variando temperaturas de deposición.

Se observa que el porcentaje de Haze es mayor para la película depositada a 500 °C (Fig.2) y para una longitud de onda de 600 nm es del 14 % (tabla1), valor adecuado para su empleo como película antirreflectante en celdas solares de película delgada. Para mejorar la eficiencia de las celdas solares, la capa antirreflectante de ZnO:Al debe ser altamente conductiva, correspondiente a valores de resistencia de lámina menores de 10  $\Omega/\text{cm}^2$  <sup>(14)</sup>. Las mediciones de la

resistencia de las películas se muestran en la tabla 1, donde se observa que se obtienen valores mayores de 30  $\Omega/\text{cm}^2$ .

Es posible disminuir este parámetro variando la presión, debido a que se modifica la energía con la que inciden los átomos del blanco hacia la película. En la Figura 3, se muestra el comportamiento de la resistencia de lámina en función de la presión para  $T=500\text{ °C}$  (valor correspondiente al valor mayor de Haze). En esta figura se observa que la resistencia es mayor para 25  $\mu\text{bar}$  y conforme la presión aumenta la resistencia disminuye hasta nuevamente aumentar. El valor de resistencia menor fue de 13  $\Omega/\text{cm}^2$  para  $P = 52\text{ }\mu\text{bar}$ .

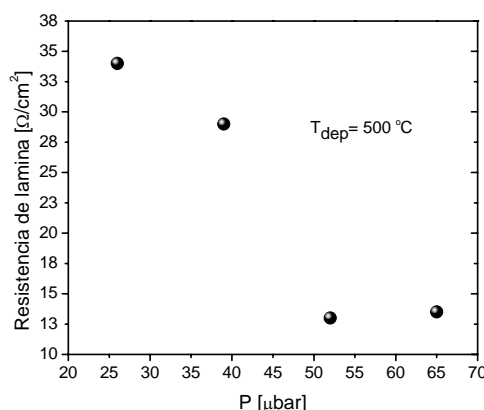


Figura 3. Comportamiento de Resistencia en función de la presión para  $T=500\text{ °C}$

De acuerdo a la propuesta de fabricación de celdas solares de película delgada usando el método NICE <sup>(15)</sup> la temperatura máxima empleada en la fabricación de la celda solar corresponde a 580 °C, por lo que es necesario realizar un tratamiento térmico a las películas de ZnO:Al a 580 °C verificando que sus propiedades de interés como la transparencia, rugosidad y resistividad no se modifiquen significativamente.

Resultados de los difractogramas de rayos x para la película de ZnO:Al con recocido de 24 hs a 580 °C no mostraron diferencia alguna, es decir corresponden a la estructura wurtzita del ZnO con única orientación en (002). Los valores del tamaño de grano obtenidos por la ecuación de Scherrer fueron de 20 y 30 nm para ZnO:Al sin y con recocido respectivamente. El valor de R posterior al recocido no se modificó significativamente.

De los espectros de transmitancia (Fig.4) se muestra que no existe cambio para los valores de transmitancia y el Haze de las películas sin y con recocido, por lo que no se modifican las propiedades ópticas de interés en la película de ZnO:Al.

En la Figura 5, correspondiente al espectro XPS de las películas sin y con recocido, se muestra que en ambos casos la energía de enlace del Al en el ZnO alrededor de 73,5 eV es menor a la energía de enlace del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 75,6. El Zn2p exhibe alta simetría y enlace de 1021.8eV lo cual confirma que la mayoría de los átomos de Zn permanecen en la misma forma de estado de valencia de  $\text{Zn}^{+2}$  dentro de la matriz de ZnO.

La componente de menor energía de enlace del espectro O 1s es atribuida a iones  $O_2^-$  sobre la estructura wurtzita del arreglo iónico hexagonal  $Zn^{+2}$  rodeado por átomos sustitucionales de Zn o Al.

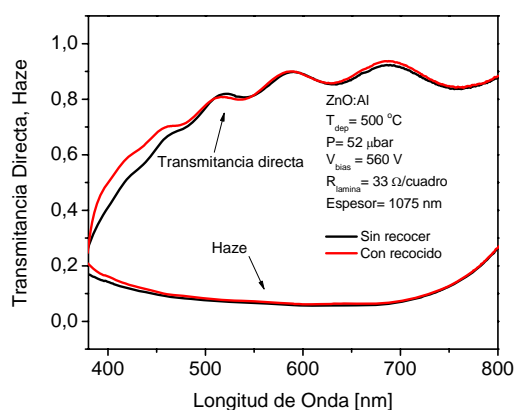


Figura 4. Transmitancia directa y Haze de la película de ZnO:Al con y sin recocido

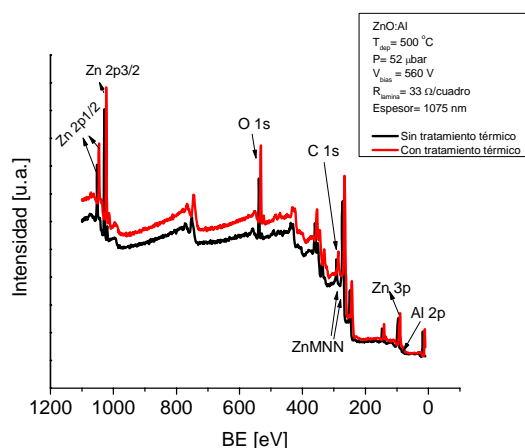


Figura 5. Espectros de XPS de la película de ZnO:Al bajo tratamiento térmico a 580°C durante 24hs en ambiente de  $N_2$ .

Una vez encontradas las condiciones experimentales de depósito de ZnO:Al, que da un material apropiado para ser usado como antirreflectivo en celdas solares, se depositó una lámina delgada de a-Si:H mediante RF-PECVD con los parámetros de depósito mencionados en la parte experimental, de espesor aproximado de 250 nm sobre la película de ZnO:Al. Posteriormente, se cristalizó a 580 °C para obtener p-Si, usando el método NIC<sup>(6,7)</sup>.

El difractograma de rayos x de p-Si sobre ZnO:Al se presenta en la Figura 6, donde se muestran los picos (002), (101) y (103) correspondientes al ZnO. Además se observan los picos de difracción ubicados en 28.4° y 47.3° correspondientes a las orientaciones (111) y (220) del p-Si. Se aprecia de este difractograma que la película de p-Si exhibe una orientación preferencial en el plano (220). Resultados semejantes han sido reportados en películas de p-Si preparadas por SPC de a-Si<sup>(16)</sup>.

El comportamiento de las láminas de ZnO:Al como antirreflectivo se pueden observar en la figura 7, para las configuraciones vidrio/ZnO:Al, vidrio/ZnO:Al/a-Si y vidrio/ZnO:Al/p-Si.

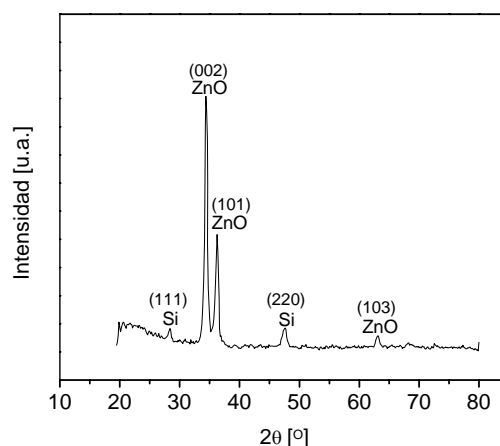


Figura 6. Difractograma de rayos x típico de una muestra vidrio/ZnO:Al/p-Si obtenido en este trabajo.

Se observa una diferencia mínima entre las muestra vidrios/ZnO:Al/a-Si y vidrio/ZnO:Al/p-Si por lo que el recocido realizado a 580°C por 24 hs para obtener p-Si, no alteró las propiedades antirreflectantes de la película de ZnO:Al, además de que la reflectancia en 550 nm correspondiente a la máxima intensidad de irradiancia solar, es aproximadamente 7% valor adecuado para ser empleado como capa antirreflectante en celdas solares de película delgada<sup>(17)</sup>, tomando en cuenta que la reflectancia del vidrio solo usado es del 4%.

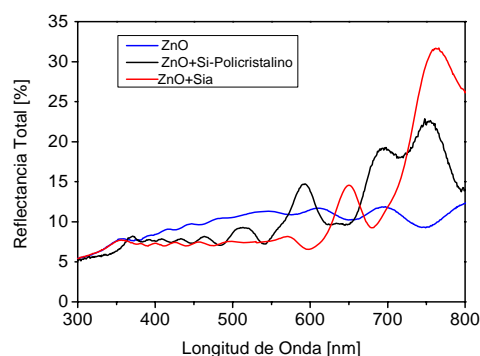


Figura 7. Reflectancia total para distintas configuraciones de deposición de láminas.

## IV CONCLUSIONES

Se depositaron películas de ZnO:Al sobre sustratos de vidrio por pulverización catódica de RF, se encontraron las condiciones óptimas de depósito, para que las láminas de ZnO:Al puedan ser empleadas como capas antirreflectantes en celdas solares de película delgada, con un valor de Haze de 14%, resistencia de lámina de 13  $\Omega/cm^2$ , y transmitancia directa mayor al 80%. Se mostró que la estructura, conductividad y

transmitancia de las películas de ZnO:Al presentan un ligero cambio bajo tratamiento térmico a 580 °C por un periodo de 24 hs, por lo que es posible emplear las láminas de ZnO:Al para la preparación de celdas solares siguiendo el método NICE. Se verificó que el ZnO:Al como acople óptico entre el vidrio y el silicio amorfo o policristalino da resultados similares y apropiados para su uso en celdas solares.

### Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT de México por la Beca de intercambio de MsC Fermín Mora Ochoa y al MINCyT de Argentina por la colaboración internacional con el CONACYT (Proyecto MX/09/02). Estos trabajos se realizaron parte con fondos del CONICET y de la UNL.

### Referencias

- 1 - S. Gall, C. Becker, E. Conrad, P. Dogan, F. Fenske, B. Gorka, K.Y. Lee, B. Rau, F. Ruske, B. Rech, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. **93**, 1004 (2009).
- 2 - C. Spinella, S. Lombardo, F. Priolo, *J. Appl. Phys.* **84**, 5383 (1998)
- 3 - M.J. Keevers, T.L. Young, U. Schubert, M.A. Green, In Proc. 22<sup>nd</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conf., WIP: Munich, 1783 (2004).
- 4 - Gall, S.; Becker, C.; Lee, K. Y.; Sontheimer, T.; Rech, B.; *J. Cryst. Growth*. **312**, 1277 (2010).
- 5 - D. Dimova-Malinovska, *J. Phys. Conf. Ser.* **223**, 012013 (2010).
- 6 - J.A. Schmidt, N. Budini, P.A. Rinaldi, R. D. Arce, R. H. Buitrago, *J. Cryst. Growth*. **311**, 54 (2008).
- 7 - J. A. Schmidt, N. Budini, P.A. Rinaldi, R. D. Arce, R. H. Buitrago, *Phys. Status Solidi C*. **7** (3-4), 600 (2010).
- 8 - B. Rech, T. Repmann, M.N. van den Donker, M. Berginski, T. Kilper, J. Hüpkes, S. Calnan, H. Stiebig, S. Wieder, *Thin Solid Films*. **511/512**, 548 (2006).
- 9 - T. Minami, H. Sato, H. Nanto, S. Takata, *Thin Solid Films*. **176**, 277 (1989).
- 10 - J. P. Xu , S. B. Shi, L. Li, X. S. Zhang , Y.X. Wang, X. M. Chen, *Chin. Phys. Lett.* **27**, 047803 (2010).
- 11 - B.D. Cullity *Elements of X-Ray Diffraction*, Ed., Addison-Wesley, CA, p. 102 (1978).
- 12 - L.Y. Lin, D.E. Kim, *Thin Solid Films*. **517**, 1690 (2009).
- 13 - G. Escalante, *Depósito y caracterización de películas de ZnO obtenidas por CVD a bajas temperaturas*, Tesis de Maestría., Puebla Mex. (2009).
- 14 - J. Müller, B. Rech, J. Springer, M. Vanecek, *Sol. Energy* **77**, 917 (2004).
- 15 - Nicolás Budini, Javier A. Schmidt, Fermín M. Ochoa, Pablo A. Rinaldi, Roberto D. Arce, Román H. Buitrago *Polycrystalline silicon thin films on glass for photovoltaic applications* Ed., Nova Publisher en prensa (2010).
- 16 - C. Becker, F. Ruske, T. Sontheimer, B. Gorka, U. Bloeck, S. Gall, B. Rech, *J. Appl. Phys.* **106**, 084506 (2009).
- 17 - K.P. Bhuvana, J. Elanchezhian, N. Gopalakrishnan, T. Balasubramanian, *J. Alloys Compd.* **473**, 534 (2009)